

(51) Int.Cl.  
 C 01 B 31/22  
 B 01 D 53/62  
 F 01 N 3/02

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

ZAB Z

B 01 D 53/34 135 Z  
 審査請求 有 請求項の数4 FD (全5頁)

(21)出願番号

特願平6-168966

(22)出願日

平成6年(1994)6月27日

(71)出願人

000211307

中国電力株式会社

広島県広島市中区小町4番33号

(72)発明者

大堀 正則

広島県広島市中区小町4番33号 中国電力

株式会社内

(72)発明者

徳政 賢治

広島県広島市中区小町4番33号 中国電力

株式会社内

(74)代理人

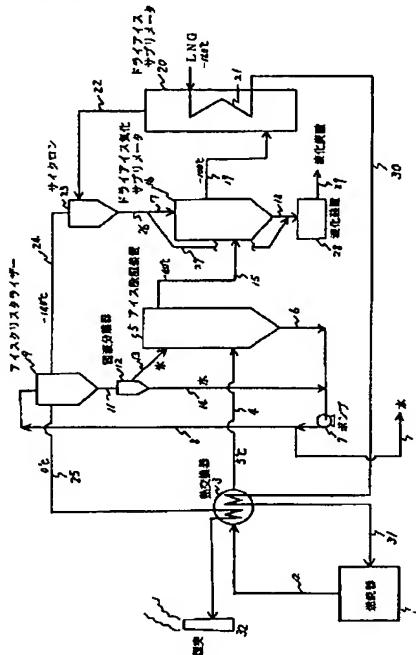
弁理士 三原 靖雄 (外1名)

## (54)【発明の名称】 排ガス中の炭酸ガス分離方法及び炭酸ガスの系統処理装置

## (57)【要約】

【目的】 LNGの燃焼排ガス中の炭酸ガスを燃焼器導入前のLNG冷熱を利用して固化・分離し、循環回収（系内利用）又は液化回収（系外）することにより、熱収支の向上及び環境対策への寄与を図る。

【構成】 炭酸ガス分離方法が、LNGを燃料とする燃焼器からの排ガスを除湿後予冷却し、燃焼器導入前のLNG冷熱との間で間接熱交換するとともに炭酸ガス成分を冷却固化し、固化した炭酸ガスを含む排ガスを固気二相に分離し、炭酸ガス成分を回収するものとされる。また、このための系統処理装置が、排ガスの除湿手段（5, 9, 12）と、除湿後の排ガスの予冷却手段（16）と、これにつづく炭酸ガスの冷却固化手段（21）と、固気分離手段（23）と、液化手段とを系統連絡して処理系を構成し、系内に燃焼器導入前のLNG冷熱による間接熱交換処理機構[20;21-30-(3)-31]を具備したものとされる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 液化天然ガスを燃料とする燃焼器からの排ガスを系統処理装置に導き、冷却用媒体を介して排ガス組成中の炭酸ガス成分のみを固化・分離し回収する処理方法において、除湿後の排ガスを冷却用媒体と非接触に熱交換しつつ循環再使用する炭酸ガス分離方法であって、排ガスを除湿後予冷却し、燃焼器導入前の液化天然ガス冷熱との間で間接熱交換するとともに炭酸ガス成分を冷却固化し、固化した炭酸ガスを含む排ガスを固気二相に分離し、炭酸ガス成分を回収することを特徴とする排ガス中の炭酸ガス分離方法。

【請求項2】 上記固化・分離した炭酸ガス（ドライアイス）の一部を予冷却のための伝熱媒体として系内に循環回収するとともに、残部を液化し系外に回収することを特徴とする請求項1記載の排ガス中の炭酸ガス分離方法。

【請求項3】 液化天然ガスを燃焼させた排ガス組成中の炭酸ガス成分のみを固化・分離し回収するための系統処理装置であって、排ガスの除湿手段と、除湿後の排ガスの予冷却手段と、これにつづく炭酸ガスの冷却固化手段と、固気分離手段と、液化手段とを系統連絡して処理系を構成し、系内に燃焼器導入前の液化天然ガス冷熱による間接熱交換処理機構を具備したことを特徴とする炭酸ガスの系統処理装置。

【請求項4】 除湿手段がアイス除湿装置とアイスクリスタライザと固液分離器であり、予冷却手段がドライアイス気化サブリメータであり、冷却固化手段が液化天然ガス冷熱を冷却媒体とするドライアイスサブリメータであり、固気分離手段がサイクロンであり、液化手段が固化した炭酸ガスの液化装置である請求項5記載の炭酸ガスの系統処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

### 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、燃焼排ガス中から炭酸ガスを分離回収する方法及び装置に係り、特に、液化天然ガス（以下、LNGという。）を燃料とする発電設備から排出される燃焼排ガス中の炭酸ガスを、系内で燃焼器導入前のLNG冷熱を利用して固化・分離し、循環回収（系内利用）又は液化回収（系外）する排ガス中の炭酸ガス分離方法及び炭酸ガスの系統処理装置に関する。

### 【0002】

【従来の技術】 従来、排ガスからの炭酸ガス分離に関しては、化学吸収法、物理吸着法、膜分離法等が研究・提案されてきたが、いずれも多大なエネルギー消費を必要とするものであった。

【0003】 近年、大気中の炭酸ガス量の増加と、温室効果による大気温度の上昇との関係が問題視されており、火力発電所からの燃焼排ガスが発生源のひとつとして指摘されている。

【0004】 この対策として、排ガス中の一部の炭酸ガ

スを濃縮し、ガス状、液状又は固体状（ドライアイス化）で分離・回収することが検討されているが、現状では殆ど処理されずに大気放出されている。

【0005】 ここで、排ガス中の水分は、一般に海水、水道水又は工業用水等を冷却水として室温程度まで冷却した後に、吸着材による吸着分離、冷凍機による冷却分離、加圧分離等により除湿している。

【0006】 一方、LNGを燃料として用いた発電所の建設が推進されており、LNGは一般に-150～-165℃の低温で輸送され発電所に受け入れられる。ここでは、このLNGをガス燃料として使用する際に、必要な気化熱を大気又は海水から得て、常温付近まで昇温している。したがって、LNGの保有する冷熱が環境に放出され、液化エネルギーの損失となっている。

【0007】 このため本出願人は、先に、LNG冷熱を利用して冷却循環ガス（循環再使用される低温ガス）と燃焼排ガスを混合槽（ドライアイスクリスタライザ）に導き、燃焼排ガス中の炭酸ガスを冷却固化して分離する「炭酸ガスの回収方法及びその装置」（直接冷却方式）を提案している。（特開平4-77308号）

ここでは、混合槽で燃焼排ガスと低温ガス（LNG冷熱と熱交換された低温の再循環渦きガス）を直接接触（混合）することによりドライアイスを生成するものである。

### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 前述した他者の従来方法については以下に示すような問題点がある。

(1) LNGの気化熱が海水等との間で熱交換されて大気放出されているので熱エネルギーを無駄にしている。

【0009】 (2) 大気中へ放出された炭酸ガスの約1／2は海洋等に吸収され、残りは大気中に残存するので、近年の燃焼排ガス量の増加は、自然界の吸収（浄化）能力を超えており、対策を講じないかぎり先の環境問題が好転する見込みはない。

【0010】 (3) 排ガス中の炭酸ガスをガス状で分離する方法として膜分離法があるが、発電所等の大容量のガス処理に対しては設備規模の拡大、コスト等の難点が多い。

【0011】 また、先の本出願人による直接冷却方式の場合においても、エネルギー収支の面では大幅な改善の余地が残されていた。

【0012】 こうしたなかで、本発明者らは、電気事業（者）の立場からLNGを燃料とするコンバインドサイクル発電（LNG焚高効率ガスタービン複合発電）を採用している発電所で従来未利用であった冷熱エネルギーを分離エネルギーに用い、炭酸ガスをドライアイスとして分離回収するシステムを研究してきた。そして、先のクリスタライザ方式（直接冷却方式）を経て、今回、サブリメータ方式によるプロセスフローをライン構成した系統処理装置とともに、エネルギー的に有利な炭酸ガス

分離方法を開発するに到った。

【0013】本発明はこのような事情に鑑みなされたものであって、上記課題を解消し、LNGの燃焼排ガス中の炭酸ガスをLNG冷熱を利用して固化・分離し、循環回収（系内利用）又は液化回収（系外）する排ガス中の炭酸ガス分離方法及び炭酸ガスの系統処理装置を提供することを目的とするものである。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するためには、LNGを燃料とする燃焼器からの排ガスを系統処理装置に導き、除湿後の排ガスを冷却用媒体と非接触に熱交換しつつ循環再使用する炭酸ガス分離方法であって、排ガスを除湿後予冷却し、燃焼器導入前のLNG冷熱と間で間接熱交換するとともに炭酸ガス成分を冷却固化し、固化した炭酸ガスを含む排ガスを固気二相に分離し、炭酸ガス成分を回収することを特徴とするものである。

【0015】ここで、固化・分離した炭酸ガス（ドライアイス）の一部を予冷却のための伝熱媒体として系内で循環回収するとともに、残部を液化し系外に回収する場合がある。

【0016】一方、LNGを燃焼させた排ガス組成中の炭酸ガス成分のみを固化・分離し回収するための系統処理装置であって、排ガスの除湿手段と、除湿後の排ガスの予冷却手段と、これにつづく炭酸ガスの冷却固化手段と、固気分離手段と、液化手段とを系統連絡して処理系を構成し、系内に燃焼器導入前のLNG冷熱による間接熱交換処理機構を具備したものである。

【0017】ここで、除湿手段がアイス除湿装置とアイスクリスタライザーと固液分離器であり、予冷却手段がドライアイス気化サブリメータであり、冷却固化手段がLNG冷熱を冷却媒体とするドライアイスサブリメータであり、固気分離手段がサイクロンであり、液化手段が固化した炭酸ガスの液化装置である。なお、除湿手段は、除湿用冷媒回路を含む部分処理系と考えてよい。

#### 【0018】

【作用】排ガス中の炭酸ガスは、LNG冷熱との間接熱交換処理により固化してドライアイスとなる。

【0019】一般に、純炭酸ガスは、-78.5℃(大気圧760mmHg)で固化してドライアイスとなるが、排ガス中には窒素、酸素、水分等炭酸ガス以外のガス成分が含まれているので炭酸ガスの分圧が低く、-78.5℃以下に冷却しないと排ガス中の炭酸ガスは固化しない。

【0020】そこで本発明に関し、LNGは-150~-160℃の低温状態にあり、これを気化するときに発生する潜熱を有効利用（LNG冷熱利用）することにより、炭酸ガスが固化又は液化する温度以下に冷却されるものである。

【0021】そして、排ガスとLNGの気化ガスを直接混合する場合には、LNGのガス組成が変化して低発熱

量ガスになるため、排ガスの冷却は、LNGと排ガスを熱交換器を介して間接熱交換処理されるものである。

【0022】一方、炭酸ガスを加圧すると-60℃以上でも液化する。例えば、圧力を40kg/cm<sup>2</sup>にすると約-55~-10℃の範囲で液体となる。そこで本発明に関し、固化した炭酸ガス（ドライアイス）は、液化装置に導入して液化し、系外に回収されるものである。

#### 【0023】

【実施例】本発明の一実施例を添付図面を参照して以下説明する。図1に本発明方法及び装置を説明するフローシートを示す。

【0024】ここで、1が燃焼器、3が熱交換器、5がアイス除湿装置、7がポンプ、9がアイスクリスタライザー、12が固液分離器、16がドライアイス気化サブリメータ、20がドライアイスサブリメータ、23がサイクロン、28が液化装置、32が煙突及びXが炭酸ガスの系統処理装置である。なお、図中では各ラインにも符号を付しているが符号の説明は省略した。

【0025】燃焼器（1）の燃焼排ガスは、ライン（2）を経て熱交換器（3）で約5℃まで冷却された後、ライン（4）を経てアイス除湿装置（5）に導かれる。

【0026】アイス除湿装置（5）内には、約-100℃に過冷却された冷却媒体としての氷が入っている。前記ライン（4）から導入された排ガスは、氷に接触して-40℃程度の露点まで冷却される。冷却されて凝縮した水分は、循環水供給ライン（6）に排出され、ポンプ（7）で加圧された後、大半はライン（8）を経て循環水としてアイスクリスタライザー（9）に導かれる。凝縮水（以下、循環水という。）の一部は、ライン（10）から系外に排出される。

【0027】アイスクリスタライザー（9）に導入された循環水は、約-140℃の低温ガスにより冷却されて氷（アイス）となる。氷と凝固しなかった水の混合スラリーは、ライン（11）から固液分離器（12）に導かれ、水はライン（14）を経て循環水供給ライン（6）に接続される。

【0028】アイス除湿装置（5）で除湿された排ガスは、ライン（15）を経てドライアイス気化サブリメータ（16）に導かれ、ライン（17）から供給される約-140℃の低温ドライアイスと直接接触し、約-100℃に冷却される。

【0029】ここで、ドライアイスの一部は昇華して炭酸ガスとなり、ライン（15）からの排ガスと混合されてライン（19）を経てドライアイスサブリメータ（20）に導かれる。残留固体（ドライアイス）は、排ガス中から分離され、ライン（18）に排出される。

【0030】ドライアイスサブリメータ（20）内には、-150~-160℃のLNGが流通している伝熱管（21）があり、ライン（19）から導入された排ガスはこの伝熱管

(21) を介して LNG 冷熱と間接熱交換されて、約-140 ℃に冷却され、排ガス中の炭酸ガスは固化してドライアイスとなる。

【0031】生成したドライアイスを含む排ガスは、ライン(22)に排出され、サイクロン(23)でドライアイスと排ガスに分離される。排ガスはライン(24)を経て前記アイクリスタライザー(9)に導かれ、ライン(8)から供給される循環水を冷却した後、ライン(25)に排出され、さらに熱交換器(3)を経て煙突(32)から大気放出される。なお、大気放出は、系内での排ガスの蓄積を緩和するために一部を系外に逃すものであり、すでに炭酸ガス濃度は極度に低い。

【0032】サイクロン(23)で分離されたドライアイスは、ライン(26)に排出され、一部はライン(17)を経てドライアイス気化サブリメータ(16)に導かれ冷却媒体(ドライアイス)として循環使用され、一部はライン(27)を経て炭酸ガス液化装置(28)で液化され、ライン(29)から回収される。

【0033】一方、伝熱管(21)を経た LNG は、ライン(30)を経て熱交換器(3)で昇温された後、ライン(31)を経て燃焼器(1)に燃料供給される。

【0034】参考までに、小規模装置を使用した上記実施例の模擬試験成績を以下に示す。

#### 【0035】(1) 装置仕様

アイス除湿装置 : 内径50×高さ300[mm]

ドライアイス気化サブリメータ : 内径40×高さ300[mm]

ドライアイスサブリメータ : 内径40×高さ300[mm]

#### 【0036】(2) 運転条件

排ガス量 : 3.0[Nm<sup>3</sup>/h]

排ガス組成

炭酸ガス : 4.1 vol%

水分 : 7.1 vol%

窒素ガス : 88.8 vol%

冷却媒体

物質名 : 水

平均粒径 : 5 [mm]

#### 【0037】(3) 運転方法

模擬排ガスと冷却媒体を循環することにより、排ガスの除湿をおこなった後、炭酸ガスをドライアイスとして固化・分離し回収した。

#### 【0038】(4) 運転結果

除湿ガスの水分露点 : -45 ℃

ドライアイスサブリメータで生成したドライアイスの平均粒径 : 150[μm]

排ガス中の炭酸ガス固化率 : 95wt%

#### 【0039】

【発明の効果】本発明は以上の構成よりなるものであり、これによれば LNG 冷熱を用いて排ガス中から炭酸ガスのみを高効率で分離・回収することができ、しかも炭酸ガスの大気放出を防止することができる。

【0040】また、炭酸ガスを固化するための冷却媒体として燃焼器導入前の LNG 冷熱エネルギーを有効利用することにより熱収支が向上するので、省エネルギー対策としても産業上極めて高い価値を有する。

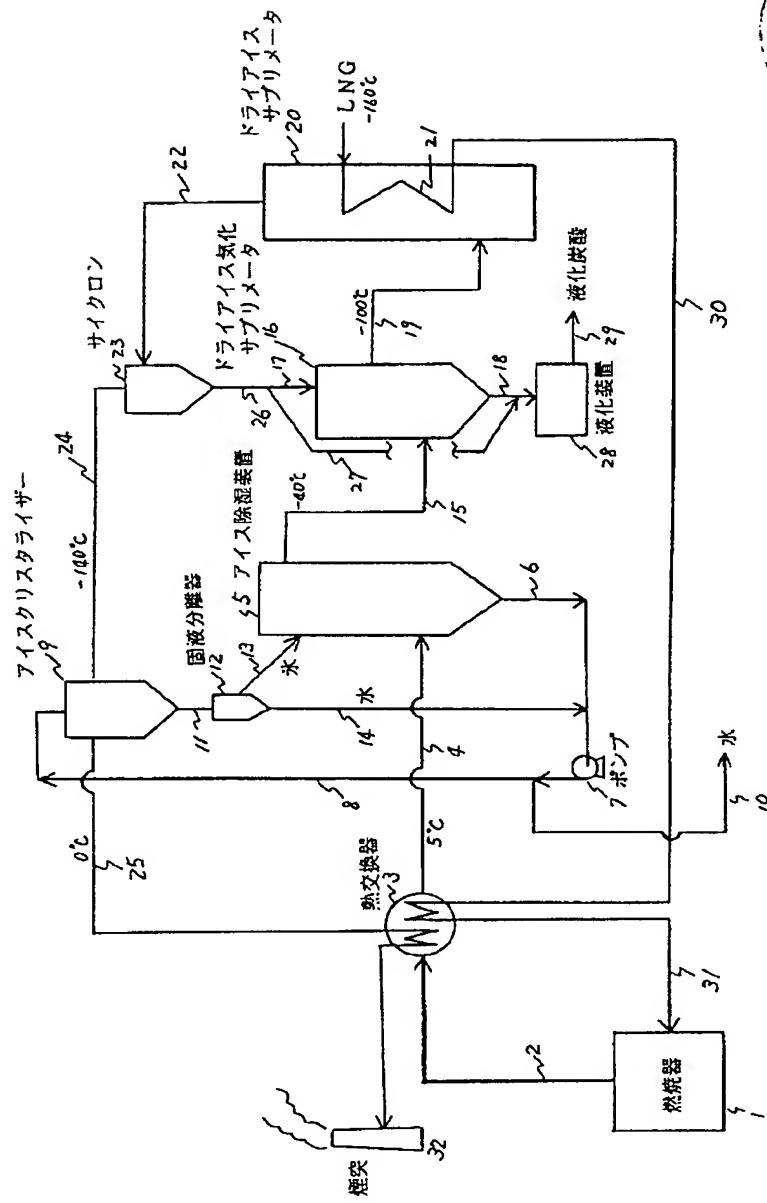
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法及び装置の一実施例を説明するフローリートである。

#### 【符号の説明】

- 1 燃焼器
- 3 热交換器
- 5 アイス除湿装置(除湿手段)
- 7 ポンプ
- 9 アイクリスタライザー(除湿手段)
- 12 固液分離器(除湿手段)
- 16 ドライアイス気化サブリメータ(予冷却手段)
- 20 ドライアイスサブリメータ(冷却固化手段)
- 23 サイクロン(固気分離手段)
- 28 液化装置(液化手段)
- 32 煙突
- X 炭酸ガスの系統処理装置

【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**